# Biologicko-chemické postupy v spracovaní vybraných druhov odpadov

***Maria Kušnierová*[1]*, Mária Praščáková, Alena Luptáková*[1] a *Peter Fečko*[2]**

***Biological-chemical ways in the treatment of selected wastes types***

*The mineral biotechnologies, a domain of the primary raw material processing, are increasingly diversifying into some metallurgical areas. The presented results of research carried out with metallurgical wastes from aluminium production, lead waste remaking of use of bio-chemical methods. The results obtained and the proposed technologies applying bio-chemical processes enable a complex processing and an use of the waste sludge from the aluminium production and the matte-based copper production for the production of hematite pigments.*

***Key words**: bio-leaching, lead matte, red sludge, pigments*

## Úvod

Mikrobiológia umožnila a stále vo väčšej miere umožňuje objavovať novú tvár prírody, ktorej súčasťou je aj človek so svojimi činnosťami. Z historického hľadiska je možné konštatovať, že asi dve tretiny vývoja života na Zemi zabezpečovali mikróby, ktoré postupne vyvinuli, jeden z najdôležitejších systémov transportu elektrónov – fotosyntézu. Fotosyntéza zásadne zmenila podmienky na Zemi a v jej dôsledku dochádzalo k zmene atmosféry z redukujúceho stavu do oxidujúceho. Postupne vznikali mikrobiálne spoločenstvá zabezpečujúce ako redukčné, tak aj oxidačné biologicko-chemické deje v kolobehu prvkov. Mnohé z nich v pôvodnej, alebo vývojom zdokonalenej forme fungujú v prírode aj v súčasnosti. Ich existencia aj činnosť má pozitívne aj negatívne stránky. Tou pozitívnou stránkou činnosti niektorých druhov mikróbov nesporne je ich nenahraditeľná služba ľudstvu v oblasti rozkladu vyprodukovaných odpadov a v navracaní aj umelo zakomponovaných prvkov do prírodných kolobehov. Aj znečisťovanie vyvolané priemyselnou činnosťou ľudstva nadobudlo postupne také rozmery, že pre riešenie jednotlivých problémov už mnohokrát nestačia klasické postupy a je potrebné hľadať nové princípy riešenia. V súčasnosti je známe množstvo biotechnologických postupov zabezpečujúcich degradáciu rôznych druhov odpadov, ich detoxikáciu a v niektorých prípadoch aj recykláciu.

Predmetom nášho štúdia boli možnosti aplikácie biotechnologických postupov pri úprave, spracovaní a využití vybraných druhov hutníckych odpadov. Experimenty boli realizované na vzorkách odpadových kalov z výroby hliníka a odpadového kamienka z recyklácie Pb akumulátorov.

## Materiál a metódy

### Odpadový kal z výroby hliníka

Skúmaný materiál predstavoval približne priemernú vzorku kalu vytvorenú zosypom bodových vzoriek rôznu dobu deponovaného kalu.

*Tab. 1. Porovnanie výsledkov suchého a mokrého zrnitostného rozboru skládkovaného kalu*
*Tab. 1. Comparison of results of dry and wet size distribution analyses of deposited sludge*

| **Zrnitosť** [mm] | **Zrnitostné zloženie** [%] | |
|---|---|---|
| | **Mokré triedenie** | **Suché triedenie** |
| + 5,0 | - | 39,1 |
| 4,0 – 5,0 | - | 15,9 |
| 2,5 – 4,0 | - | 13,9 |
| 1,6 – 2,5 | 2,2 | 2,5 |
| 1,0 – 1,6 | 0,5 | 10,5 |
| 0,5 – 1,0 | 5,6 | 6,0 |
| 0,1 – 0,5 | 14,9 | 6,7 |
| 0,071 – 0,1 | 2,1 | 1,7 |
| 0,040 – 0,071 | 3,9 | 1,8 |
| – 0,04 | 70,9 | 1,9 |

[1] *doc. Ing. Mária Kušnierová, PhD., Ing. Mária Praščáková, Ing. Alena Luptáková, PhD.,* Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice, kusnier@saske.sk, prascak@saske.sk, luptakal@saske.sk
[2] *prof. Ing. Peter Fečko, CSc.,* VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika, peter.fecko@vsb.cz
(Recenzovaná a revidovaná verzia 9. 9. 2005)

**Chemické zloženie** skúmanej vzorky bolo nasledovné: 5,4 % Si, 7,0 % Al, 18,7 % Fe, 5,1 % Ti, 20,1 % tvorila strata žíhaním. Obsahy minoritných prvkov v orientačných lúhovacích testoch neboli sledované.

**Fázové zloženie** skúmanej vzorky je polykomponentné a mimoriadne zložité. Identifikované boli štruktúry kalcitu, hematitu, magnetitu, perovskitu, kremeňa, sódy natron, hydrargilitu a neidentifikovateľné amorfné zlúčeniny (Varheghyi et. al., 1973; Kunhalmi, 1998; Kafka, 1997).

**Zrnitostná analýza** Pôvodný stav deponovaného materiálu bol „kal" t.j. jemnodisperzná suspenzia, v ktorej s dobou deponácie dochádzalo k aglomerácii. Pre proces ďalšieho spracovania bolo nevyhnutné vedieť, či bude potrebné deponovaný materiál mlieť a preto boli urobené zrnitostné rozbory skúmaného materiálu suchou aj mokrou cestou. Výsledky uvedené v tab. 1. potvrdili, že odpad ma kvázi koloidný charakter a pri kontaminácii s vodou vykazuje vlastnosť plavenia podobne ako ílovité minerály.

## Odpadový kamienok z recyklácie Pb akumulátorov

**Chemické zloženie** skúmanej vzorky kamienka bolo nasledovné: 43,08 % Fe, 0,57 % Cu, 3,11 % Pb, 0,42 % Zn, 0,21 % As, 1,34 % Sb, 0,01% Hg.

**Fázové zloženie** skúmanej vzorky odpadového kamienka. Na základe výsledkov RTG analýzy je možné konštatovať, že v kamienku prevláda väzba Fe v sulfidickej štruktúre pyrotínu (FeS).

S cieľom objasnenia formy väzby Pb a Zn bola vzorka kamienka upravená magneticky a gravitačne. Z výsledkov RTG analýzy ťažkej frakcie vyplynulo, že Pb je v kamienku viazané pravdepodobne vo viacerých formách. Je obsiahnuté predovšetkým v kovovej forme, ale nemožno vylúčiť ani jeho prítomnosť vo forme galenitu (PbS). Zn je v kamienku prítomné v kovovej forme, vo forme zinkitu (ZnO), a nemožno vylúčiť ani jeho väzbu vo forme franklinitu ($(Zn,Mn)Fe_2O_4$) a sfaleritu (ZnS) (Krištofová a kol., 2001).

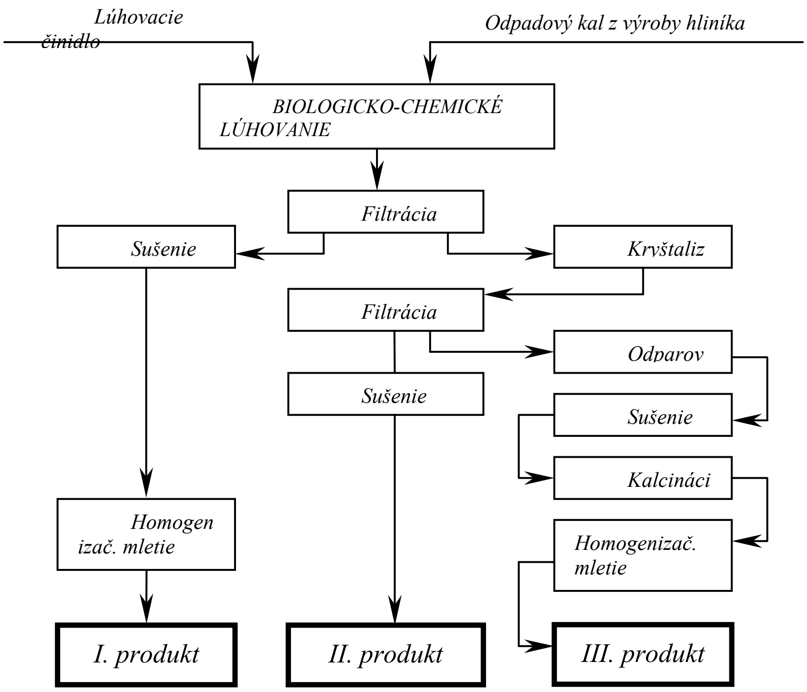
**Zrnitostné zloženie** Zo zrnitostnej analýzy skúmanej vzorky vyplynulo, že ide o jemnodisperzný materiál o zrnitosti pod 0,1 mm so stredným priemerom zrna 0,039 mm.

**Bakteriálne kultúry** V experimentoch s odpadovým kalom z výroby hliníka boli využité metabolity vybraného druhu mikroorganizmov a v experimentoch s odpadovým kamienkom boli aplikované baktérie rodu *Acidithiobacillus*..

**Biologicko-chemické lúhovanie** Experimenty biologicko-chemického lúhovania boli realizované v dynamických podmienkach na laboratórnej trepačke pri izbovej teplote. Hustota lúhovacích suspenzií sa pohybovala od 10 do 20 %. Doba lúhovania v jednotlivých experimentoch sa pohybovala od 72 hodín do 30 dní.

**Kalcinácia** Biologicko – chemické lúžence boli nasledovne kalcinované v muflovej peci pri optimálnych teplotách transformácie Fe zlúčením na hematit s jasne červeným vyfarbením.

**Metódy hodnotenia** Pre monitorovanie priebehu bakteriálneho lúhovania boli využité metódy klasickej analýzy koncentrácie Fe pomocou prístroja AAS (Varian Spectr AA-30).




Zmena fázového zloženia lúhovaných vzoriek bola hodnotená na základe výsledkov RTG analýz vstupných vzoriek, lúžencov a produktov úpravy na prístroji DRON 2 (Rusko).

Zmena zrnitostného zloženia bola hodnotená klasickým zrnitostným rozborom v kombinácii s mikrozrnitostnou laserovou analýzou na prístroji Helos Rodos (Sympatec GmbH, Nemecko).

*Obr. 1. Technologická schéma komplexného spracovania odpadového kalu.*
*Fig. 1. The scheme the complex treatment of the waste sludge.*

## Výsledky

**Odpadový kal z výroby hliníka**

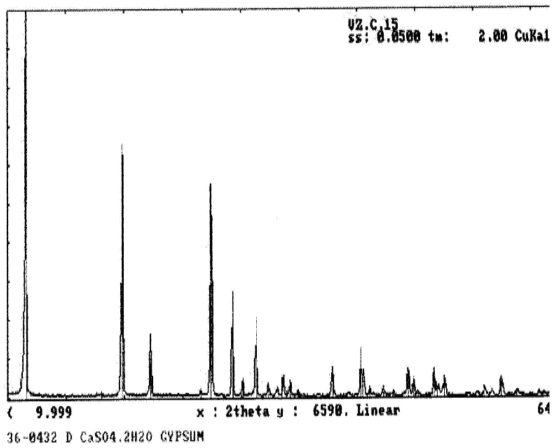
Na základe rozsiahleho súboru experimentov biologicko-chemického lúhovania odpadového kalu a následných operácií spracovania výluhu bol urobený návrh technologického postupu komplexného bezodpadového spracovania odpadového kalu, ktorý je uvedený na obr. 1. V procese biologicko-chemického lúhovania došlo k úplnému rozkladu všetkých zložiek kalu. Následne z výluhu postupne vyprecipitovali (produkt I.), vykryštalizovali (produkt II.), alebo boli solidifikované (produkt III.) kvalitatívne nové priemyselne využiteľné zlúčeniny – produkty, ktorých fázový rozbor je uvedený na obrázkoch 2-4.

V zvyškovom výluhu ostalo z majoritných zložiek nakoncentrované Fe a Ti. Odparením kvapalnej fázy, vysušením, kalcináciou a homogenizáciou vznikol III. produkt – hematitový pigment (Obr. 4).

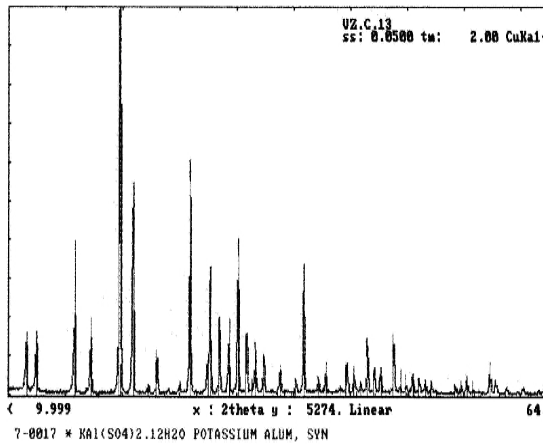
Produkty prezentovanej technológie úpravy odpadového kalu z výroby hliníka sú priemyselne využiteľné.

I. produkt – po termickej úprave predstavuje hemihydrát-sadru, ktorá je bežne využívanou stavebnou hmotou.
II. produkt – kamenec má viacero možností využitia napríklad aj ako koagulant, pre čistenie odpadovej vody z odkaliska priamo v Žiari nad Hronom, čím sa dosiahne jej neutralizácia a čiastočná demineralizácia. Zároveň je však možné využitie tohto produktu spoločne so sadrou.
III. produkt – červený hematitový pigment je na základe predbežných testov využiteľný v technológiách spracovania plastov.

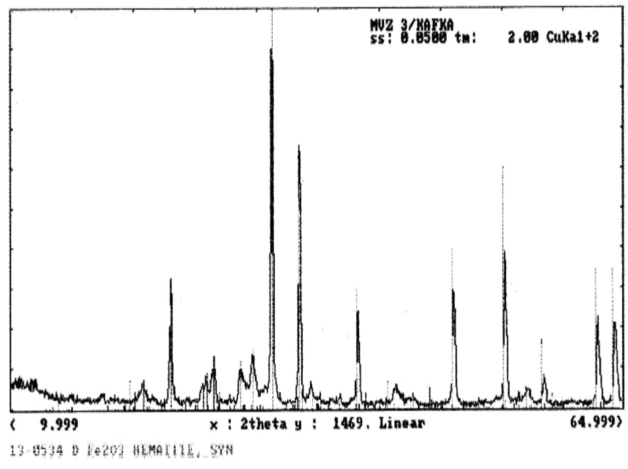
Z výluhu po biologicko-chemickom lúhovaní sa ako prvé vyprecipitovali zlúčeniny Ca vo forme sadrovca (Obr. 2), následne vykryštalizoval hliník a draslík vo forme kamenca (Obr. 3).




*Obr. 2. Výsledok RTG rozboru I. produktu - vyprecipitovaného $CaSO_4.2H_2O$*
*Fig. 2. RTG analysis of the I. product - precipitated $CaSO_4.2H_2O$*




*Obr. 3. Výsledok RTG rozboru II. produktu – vykryštalizovaného $K\,Al(SO_4)_2$.*
*Fig. 3. RTG analysis of the II. product - crystallised $K\,Al(SO_4)_2$.*

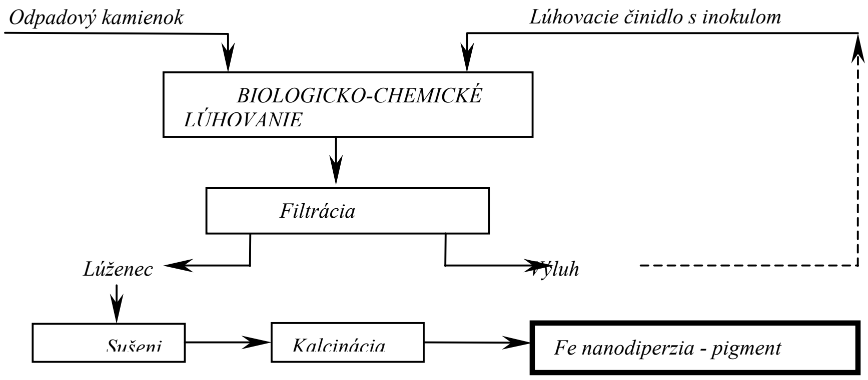



*Obr. 4. Výsledok RTG rozboru III. produktu – Fe nanodisperzia (pigment)*
*Fig. 4. RTG analysis of the III. product – Fe nano-dispersion ( pigment)*

**Odpadový kamienok z recyklácie Pb akumulátorov**

Cieľom výskumných prác bolo zistiť kvalitatívne a kvantitatívne aspekty premien vzoriek kamienka v procese biologicko-chemického lúhovania autochtónnymi chemolithotrófnymi bakteriálnymi kultúrami druhov *Acidithiobacillus thiooxidans (ATT)*, *Acidithiobacillus ferrooxidans (ATF)* a ich zmesi v pomere 1:1 *(MIX)*.

V dôsledku biologicko-chemického lúhovania vzoriek kamienka podľa technologického postupu na obrázku 5, dochádzalo k postupnému rozkladu pôvodných častíc kamienka a precipitácii nových zlúčenín.



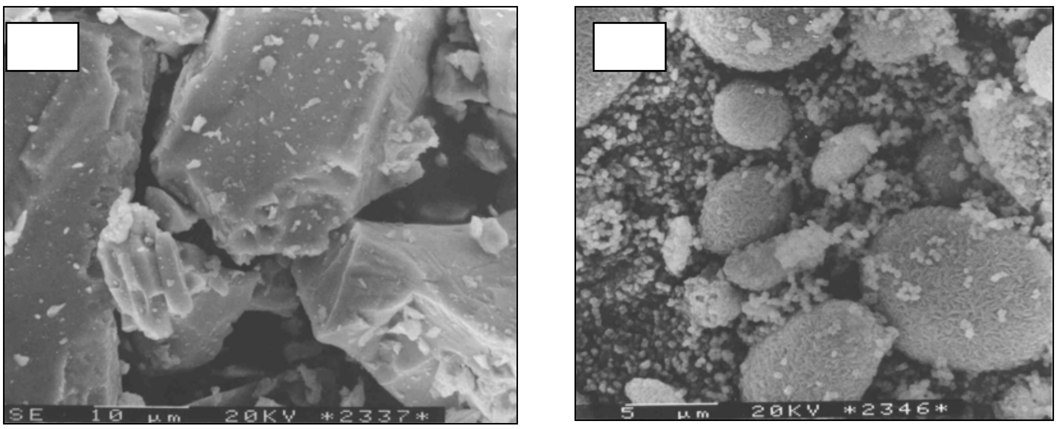

*Obr. 5. Technologická schéma spracovania odpadového kamienka.*
*Fig. 5. The scheme of the waste matte treatment.*

Z uvedených výsledkov v tab. 3. je zrejme, že proces biologicko-chemickej oxidácie kamienka viedol k významnej zmene zrnitosti pôvodného materiálu v smere jej zmenšenia zo stredného rozmeru 0,038 mm až na 0,002 mm a zmenšeniu hustoty materiálu z 5,35 kg.m$^{-3}$ na 3,52 kg.m$^{-3}$ z čoho je možné usúdiť aj na štrukturálne premeny pôvodného materiálu.

*Tab. 3. Porovnanie fyzikálnych charakteristík kamienka a jeho biologicko-chemických lúžencov.*
*Tab. 3. The comparison of the physical properties of the matte and its biological-chemical products*

| Vzorka | hmotnostný výnos frakcie pod 0,1 mm [%] | $d_{50}$ [µm] | hustota [kg.m$^{-3}$] |
|---|---|---|---|
| **pôvodná** | 57,6 | 38,76 | 5,35 |
| **lúženec po TT** | 80,0 | 1,76 | 3,52 |
| **lúženec po TF** | 80,0 | 5,20 | 3,98 |
| **lúženec po MIX** | 81,0 | 5,06 | 3,60 |

Zmenu morfológie častíc kamienka vyvolanú biologicko-chemickým lúhovaním dokumentuje obr. 6a a 6b.




*Obr. 5. Morfológia častíc kamienka: A – pred a B – po biologicko-chemickým lúhovaním*
*Fig. 5. The morphology of matte: A – before and B – after biological-chemical leaching*

Na základe vyhodnotenia výsledkov RTG fázovej analýzy je možné konštatovať, že v procese biologicko-chemického lúhovania kamienka došlo k úplnému odbúraniu štruktúry pyrhotínu a jeho transformácii predovšetkým na:

- síranové zlúčeniny jarozitu/hydrojarozitu $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, szomolnikitu $FeSO_4.H_2O$ a elementárnej síry S, pričom časť Fe bola vyviazaná do štruktúry hematitu $Fe_2O_3$, goethitu FeO(OH), lepidokrokitu FeOOH, ktoré vytvárali jednak samostatné častice, resp. ich zhluky pri aplikácií batérií *Acidithiobacillus ferrooxidans;*
- lepidokrokit, v menšej miere aj jarozit, parabutlerit a voľné Fe, čo pravdepodobne súviselo s produkciou síranov z oxidácie elementárnej síry baktériami *Acidithiobacillus thiooxidans;*
- lepidokrokit, goethit s prímesou jarozitu pri aplikácii zmesnej *MIX* kultúry.

Výsledky kontrolných experimentov potvrdili, že k procesu rozkladu pyrhotitu a následnej transformácii odpadového kamienka dochádza aj v abiotickom prostredí, pričom lúženec je tvorený hlavne lepidokrokitom s významnou prímesou elementárnej síry.

Z porovnania výsledkov biologicko-chemického a chemického lúhovania je možné konštatovať, že chemický proces je dominantný a **baktérie rodu *Acidithiobacillus* v ňom zohrávajú úlohu katalyzátora**, ktorý sa aktívne zúčastňuje regenerácie lúhovacieho činidla ($H_2SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$) a odbúravania chemickou reakciou vzniknutej síry, ku ktorému dochádza pri aplikácii baktérií *TT* a *MIX*.

Kalcináciou lúženca, ktorý ma charakter okrovitého ultra jemnozrnného až nanodisperzného materiálu podobného prírodným okrovým pigmentom sa dosiahne premena Fe síranových a oxidických zlúčenín na hematitové a magnetitové disperzie až nanodisperzie, ktoré majú charakter pigmentov využiteľných v priemysle.

## Záver

Prezentované výsledky potvrdili možnosť aplikácie biologicko-chemických metód v procesoch spracovania a komplexného využitia:

- odpadových kalov z výroby hliníka;
- odpadového kamienka z recyklácie Pb akumulátorov.

Aplikácia biologicko-chemických extrakčných procesov pri spracovaní skúmaných druhov odpadov s vysokým obsahom Fe viedla k postupnej extrakcii až úplnému rozkladu pôvodných štruktúr jednotlivých zložiek odpadov a následnému vzniku Fe-nanodisperzií. Jednou z oblastí ich priemyselného využitia sa javí oblasť výroby hematitových pigmentov. V prípade spracovania kalov z výroby hliníka aplikácia biologicko-chemických extrakčných procesov umožnila transformáciu zlúčenín do foriem separovateľných a priemyselne využiteľných produktov.

*Poďakovanie: Táto práca vznikla s podporou štátnej objednávky č. 51/03R 06 042.*

## Literatúra - References

Varheghyi, G. et al.: Fémek kinyerése baktériumokkal., *Bányaszati és koházatin lapok,9,1973, s. 415-419.*

Kunhalmi, G.: Červený kal z výroby oxidu hlinitého – Ekologický problém. *Acta Metallurgica, 4, special Issue, 1/1998, s. 145-149.*

Kafka, R.: Environmental strategy of ZSNP group. *In: Proceeding VIII. of Al symposium, Donovaly, 1997.*

Krištofová, D., Čablík, V., Fečko, P., Kušnierová, M.: Chování olovářského kamínku při biologickém loužení. *Hutnícke listy, 6-7, 2001, s. 95-98.*